

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-232098
(43)Date of publication of application : 19.08.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/302
H01L 21/90

(21)Application number : 05-042136
(22)Date of filing : 05.02.1993

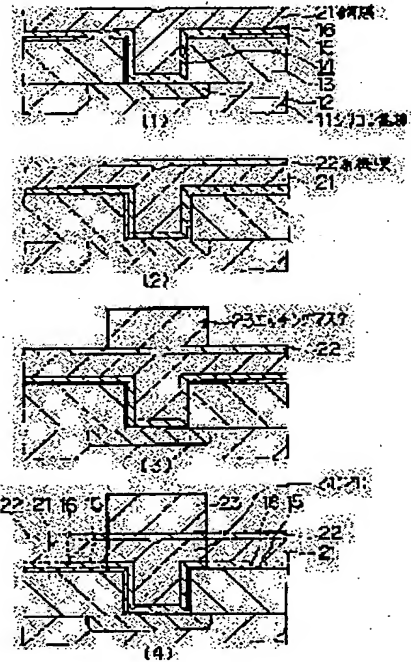
(71)Applicant : SONY CORP
(72)Inventor : SHINOHARA KEIJI

(54) ANTIOXIDATION AND DRY ETCHING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the reliability of wiring formed by a film consisting of copper material by dry etching by preventing the film consisting of copper material from being oxidized from the formation of the film consisting of the copper material to that of an etching mask.

CONSTITUTION: A film 21 consisting of copper material is formed on a substrate 11, the surface of the film 21 is covered with an organic film 22 which does not cause oxygen and water to pass, and an etching mask 23 is formed on the organic film 22. Also, the film 21 consisting of the copper material is formed, the etching mask is formed on the film 21, and furthermore at least the surface where the film 21 consisting of the copper material is exposed is covered with the organic film. Then, a gas consisting of at least either hydrogen or nitrogen or both of them or a gas which is obtained by mixing rare gas to the above gas is used as the etching gas for etching the organic film. After that, the film 21 consisting of the copper material is etched.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.11.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.02.2002
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3348454
[Date of registration] 13.09.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-05279
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.03.2002
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 3 2 0 9 8

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 8 月 19 日

(51) Int. Cl.⁵
H01L 21/302
21/90

識別記号 庁内整理番号
N 9277-4M
D 7514-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 11 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 4 2 1 3 6

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 2 月 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 1 8 5

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

(72) 発明者 篠原 啓二

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

ソニー株式会社内

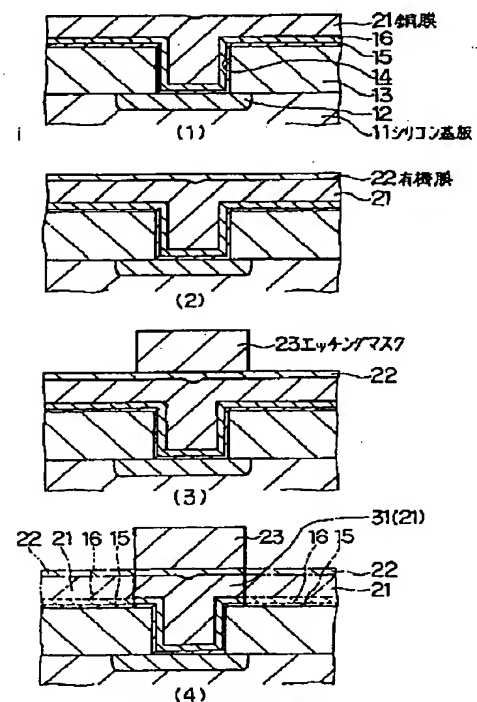
(74) 代理人 弁理士 船橋 國則

(54) 【発明の名称】 酸化防止方法およびドライエッチング方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、銅系材料よりなる膜を形成してからエッチングマスクを形成するまでの間の銅系材料よりなる膜の酸化を防止し、ドライエッチングによって銅系材料よりなる膜で形成される配線の信頼性の向上を図る。

【構成】 基板 11 に銅系材料よりなる膜 21 を形成し、続いてその表面を酸素および水分を通さない有機膜 22 で被覆し、その後有機膜 22 上にエッチングマスク 23 を形成する。または、銅系材料よりなる膜 21 を形成し、続いてその上にエッチングマスク (図示せず) を形成し、さらに少なくとも銅系材料よりなる膜 21 の露出している表面を有機膜 (図示せず) で被覆する。そして、少なくとも水素もしくは窒素のどちらか一方あるいは両方で構成されるガス、またはそれらのガスに希ガスを混合してなるガスをエッチングガスに用いて有機膜をエッチングする。その後銅系材料よりなる膜 21 をエッチングする。



第 1 の実施例の工程図

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に銅系材料よりなる膜を形成した後、当該銅系材料よりなる膜を有機膜で被覆し、その後前記有機膜上にエッチングマスクを形成することを特徴とする酸化防止方法。

【請求項2】 請求項1記載の酸化防止方法において、前記銅系材料よりなる膜を形成した後、前記銅系材料よりなる膜を酸化性雰囲気中にさらすことなく前記有機膜を形成することを特徴とする酸化防止方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の酸化防止方法において、前記有機膜には、少なくとも露光波長を吸収する物質が含まれていることを特徴とする酸化防止方法。

【請求項4】 基板に銅系材料よりなる膜を形成した後、前記銅系材料よりなる膜上にエッチングマスクを形成し、その後、少なくとも当該銅系材料よりなる膜の露出している表面を有機膜で被覆することを特徴とする酸化防止方法。

【請求項5】 請求項4記載の酸化防止方法において、前記銅系材料よりなる膜を形成した後、前記銅系材料よりなる膜を酸化性雰囲気中にさらすことなく前記エッチングマスクを形成し、さらに有機膜を形成することを特徴とする酸化防止方法。

【請求項6】 請求項1～請求項5のうちのいずれか1項に記載の酸化防止方法において、前記有機膜は酸素および水分を通さない膜よりなることを特徴とする酸化防止方法。

【請求項7】 請求項1～請求項6のうちのいずれか1項に記載の酸化防止方法において、前記有機膜はプラズマ放電により形成されるポリマーよりなることを特徴とする酸化防止方法。

【請求項8】 請求項7記載の酸化防止方法において、プラズマ放電で用いるガスは、少なくともハロカーボン系ガスまたはフルオロカーボン系ガスを含み、酸素を含まないことを特徴とする酸化防止方法。

【請求項9】 請求項7記載の酸化防止方法において、プラズマ放電で用いるガスは、少なくとも炭化水素系ガスを含み、酸素を含まないことを特徴とする酸化防止方法。

【請求項10】 銅系材料よりなる膜を有機膜で被覆した後、エッチングマスクを形成してドライエッチングを行うドライエッチング方法であって、少なくとも水素もしくは窒素のどちらか一方あるいは両方で構成されるエッチングガス、または少なくとも水素もしくは窒素のどちらか一方あるいは両方で構成されるガスに希ガスを混合してなるエッチングガスを用いて、露出している前記有機膜をエッチングすることにより前記銅系材料よりなる膜を露出させ、その後、当該銅系材料よりなる膜をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項11】 銅系材料よりなる膜上にエッチングマスクを形成した後、少なくとも露出している銅系材料よりなる膜を有機膜で被覆し、その後ドライエッチングを行うドライエッチング方法であって、

少なくとも水素もしくは窒素のどちらか一方あるいは両方で構成されるエッチングガス、または少なくとも水素もしくは窒素のどちらか一方あるいは両方で構成されるガスに希ガスを混合してなるエッチングガスを用いて、少なくとも前記銅系材料よりなる膜表面の前記有機膜をエッチングすることにより前記エッチングマスクで覆われた部分を除く当該銅系材料よりなる膜を露出させ、その後、当該銅系材料よりなる膜をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置の製造において、銅系材料よりなる膜を酸化より保護する酸化防止方法および酸化防止処理後のドライエッチング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年のVLSI, ULSI等の半導体装置の高集積化および高性能化が進むにしたがい、金属配線のデザインルールもサブミクロンあるいはクォーターミクロンのレベルに微細化が進みつつある。従来、半導体装置における金属配線は、アルミニウム系材料によるものが主である。しかしアルミニウム系材料による配線では、デザインルールが0.5 μ m程度より微細になるとエレクトロマイグレーション等の発生により配線の信頼性が低下する。それとともに抵抗値を低くする必要性から、配線の高さが高くなる。したがって、配線形成後の層間絶縁膜の形成や平坦化膜の形成等の一連の成膜プロセスの実施が困難になる。

【0003】 そこで、銅系材料よりなる金属配線が注目されている。銅はエレクトロマイグレーション耐性が高く、しかも電気抵抗率がおよそ1.4 $\mu\Omega$ と低く、アルミニウム系材料のおよそ1/2である。したがって、信頼性を損なうことなく金属配線層を薄膜化することが可能になる。

【0004】 しかしながら、銅系材料のエッチング技術は十分に確率されていない。従来使用されているアルミニウム系材料では、酸化物生成自由エネルギーが銅系材料より低い、表面に極めて安定なアルミニウム酸化膜を形成する。ところが、銅系材料の場合には、酸化されやすく、しかも表面に安定な酸化膜を形成しないので、表面に吸着した酸素は銅系材料の内部に拡散し、当該銅系材料の銅を酸化させる。銅は酸化すると電気的抵抗が上昇するので、酸化銅を配線に使用することはできない。

【0005】 そこで、銅系材料を酸化より保護するため、銅系材料のエッチングが終了した後、例えば大気の

ような酸化性雰囲気にはさらすことなく、銅系材料の表面に酸化防止膜を被覆する技術が、特開昭 6 4 - 7 1 1 5 1 号によって開示されている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記開示されている技術では、配線を形成するためのエッチングが終了した後、銅 (C u) が酸化するのを防止することは可能であるが、銅膜を形成した後、例えばレジストでエッチングマスクを形成し、その後エッチングを行うまでの間は、銅膜表面の酸化を防止することはできない。例えば、エッチングマスクを形成した後、エッチング処理までの放置時間が長い場合には、露出している銅膜表面に酸化銅の被膜が形成されるとともに、銅膜の内部に酸素が拡散する。このため、銅膜で形成した配線の電気的抵抗が高くなるという課題が発生する。それとともに、エッチングの再現性が悪くなるので、高精度な配線形成ができない。

【 0 0 0 7 】本発明は、銅系材料よりなる膜を形成した後、エッチングするまでの間の銅系材料よりなる膜の酸化防止方法および酸化防止処理を行った後に銅系材料よりなる膜を酸化させることなくエッチングするドライエッチング方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するためになされた酸化防止方法およびドライエッチング方法である。すなわち、酸化防止方法としては、銅系材料よりなる膜を形成した後、銅系材料よりなる膜を、例えば酸素および水分を通さない有機膜で被覆し、その後有機膜上にエッチングマスクを形成する。上記有機膜は、例えば銅系材料よりなる膜を酸化性雰囲気にはさらすことなく、銅系材料よりなる膜を形成した後に形成される。またこの有機膜には、露光波長を吸収する物質を含ませてもよい。

【 0 0 0 9 】または、銅系材料よりなる膜を形成した後、銅系材料よりなる膜上にエッチングマスクを形成し、その後少なくとも銅系材料よりなる膜の露出している表面に、例えば酸素および水分を通さない有機膜で被覆する。また上記銅系材料よりなる膜を酸化性雰囲気にはさらすことなく、上記エッチングマスクと上記有機膜とを形成する。

【 0 0 1 0 】上記有機膜は、例えばプラズマ放電により形成されるポリマーよりなる。このプラズマ放電で用いるガスは、少なくともハロカーボン系ガスまたはフルオロカーボン系ガスを含み、酸素を含まない。あるいは、少なくとも炭化水素系ガスを含み、酸素を含まない。

【 0 0 1 1 】また、銅系材料よりなる膜を有機膜で被覆した後、エッチングマスクを形成して、ドライエッチングを行うドライエッチング方法であって、有機膜をエッチングする際に、少なくとも水素または窒素のどちらか一方または両方を含むものでハロゲンも酸素も含まない

ガス、または少なくとも水素または窒素のどちらか一方または両方を含むものでハロゲンも酸素も含まないガスに希ガスを混合してなる混合ガス、等をエッチングガスに用いる。そして露出している有機膜をエッチングして銅系材料よりなる膜を露出させ、その後、銅系材料よりなる膜をエッチングする。

【 0 0 1 2 】または銅系材料よりなる膜上にエッチングマスクを形成した後、少なくとも露出している銅系材料よりなる膜を有機膜で被覆し、その後ドライエッチングを行う方法であって、上記同様のエッチングガスを用いて、少なくとも銅系材料よりなる膜の表面上の有機膜をエッチングし、エッチングマスクで覆われた部分を除く当該銅系材料よりなる膜を露出させ、その後、銅系材料よりなる膜をエッチングする。

【 0 0 1 3 】

【作用】上記酸化防止方法では、少なくとも露出している部分の銅系材料よりなる膜を有機膜で被覆することにより、銅系材料よりなる膜が酸素や水分と接することがなくなるので、酸化が防止される。また銅系材料よりなる膜を酸化性雰囲気にはさらすことなく有機膜を形成することにより、銅系材料よりなる膜の表面には酸化膜が全く形成されない。

【 0 0 1 4 】上記有機膜は酸素および水分を通さない膜より形成することにより、有機膜で被覆されている間は銅系材料よりなる膜が酸化されることはない。また露光波長を吸収する物質を含ませた有機膜を形成した場合には、例えばレジストよりなるエッチングマスクを有機膜上に形成する際に生じるハレーションが防止される。

【 0 0 1 5 】また上記有機膜をポリマーで形成した場合には、銅系材料よりなる膜を形成したチェンバー内のガスをポリマーを生成するガスに代えてプラズマ放電処理することで、銅系材料よりなる膜を酸化性を有する大気にさらされることなく、容易にポリマーよりなる有機膜が形成される。このプラズマ放電では、少なくともハロカーボン系ガスまたはフルオロカーボン系ガスを含み、酸素を含まないガス、あるいは少なくとも炭化水素系ガスを含み酸素を含まないガスを用いることにより、銅系材料よりなる膜が酸化されることなく、有機膜が形成される。

【 0 0 1 6 】また、有機膜をドライエッチングする際に、少なくとも水素または窒素のどちらか一方または両方で構成されるエッチングガス、またはこのガスに希ガスを混合したエッチングガスを用いることにより、エッチングガスには酸素もハロゲンも含まれていないので、銅系材料よりなる膜を酸化または腐食することなく有機膜が除去される。そして連続的に銅系材料よりなる膜をエッチングすることにより、銅系材料よりなる膜によって形成されるパターンは酸化されることはなく、その表面に酸化膜も形成されない。このことは銅系材料よりなる膜上にエッチングマスクを形成した後、少なくとも露

出している銅系材料よりなる膜を被覆する状態に有機膜を形成した場合の有機膜のエッチング、銅系材料よりなる膜のエッチングでも同様である。

【 0 0 1 7 】

【実施例】本発明の酸化防止方法およびドライエッチング方法に関する実施例を第 1 の実施例として、図 1 の工程図により説明する。図 1 の (1) に示すように、シリコン基板 1 1 の上層の一部には、拡散層 1 2 が形成されている。さらに上記シリコン基板 1 1 の上面には酸化シリコンよりなる絶縁膜 1 3 が成膜されている。上記拡散層 1 2 上の上記絶縁膜 1 3 には、コンタクトホール 1 4 が形成されている。またコンタクトホール 1 4 の内壁と上記絶縁膜 1 3 の表面には、通常、コンタクト用金属膜として例えばチタン (T i) 膜 1 5 が形成され、さらにバリアメタルとして例えば窒化酸化チタン (T i O N) 膜 1 6 が形成されている。

【 0 0 1 8 】まず第 1 の工程では、上記コンタクトホール 1 4 の内部を含む上記窒化酸化チタン膜 1 6 上に、銅系材料よりなる膜として、例えば銅 (C u) 膜 2 1 を形成する。上記銅膜 2 1 は、例えばスパッタ法または C V D 法 (化学的気相成長法) 等によって形成される。

【 0 0 1 9 】次いで図 1 の (2) の第 2 の工程を行う。この工程では、例えば通常の塗布技術によって、上記銅膜 2 1 を被覆する状態に有機膜 2 2 を形成する。この有機膜 2 2 は、酸素や水分を通さない、例えばノボラック系のレジスト膜よりなり、その膜厚は、例えば 1 0 0 n m に塗布される。そして、高温雰囲気中でバーク処理を行う。このバーク処理温度は、レジストよりなる有機膜 2 2 の表面があれな程度温度 (例えば 1 8 0 ° C) に設定されている。

【 0 0 2 0 】また上記有機膜 2 2 に、後述する感光工程における露光波長を吸収する物質を添加したものをを用いることにより、感光工程におけるハレーションを防止することが可能になる。露光波長を吸収する物質としては、例えば色素がある。色素としては、例えば、クルクミン、クマリン等を用いることが可能である。さらに、上記説明した有機膜 2 2 は、ノボラック系レジストよりなるが、酸素や水分を通さない樹脂であれば、例えばフッ素系樹脂、塩素系樹脂または他の樹脂で形成してもよい。

【 0 0 2 1 】続いて図 1 の (3) の第 3 の工程を行う。この工程では、通常のレジスト塗布工程と感光、現像工程を行うことによって、有機膜 2 2 上に、例えばレジストよりなるエッチングマスク 2 3 を形成する。このエッチングマスクは、例えば 1 . 0 μ m 程度の膜厚に形成される。また有機膜 2 2 に露光波長を吸収する物質が添加されている場合には、上記感光工程において銅系材料よりなる膜の表面で反射される光線によって生じるハレーションが防止される。

【 0 0 2 2 】その後図 1 の (4) に示す第 4 の工程を行

う。この工程では、例えばマイクロ波プラズマエッチングによって、2 点鎖線で示す部分の有機膜 2 2 をエッチングする。この有機膜 2 2 のエッチングを行うエッチングガスには、少なくとも窒素または水素のどちらか一方または両方で構成されるエッチングガスとして、例えば、窒素 (N ₂) ガスを用いる。そしてエッチング雰囲気圧力を、例えば 2 P a に設定する。またマイクロ波パワーを、例えば 3 0 0 m A 、 R F バイアス出力を、例えば 1 0 W に設定する。

【 0 0 2 3 】上記条件によるドライエッチングでは、放電分解によって発生する窒素イオンにより、露出している有機膜 2 2 を全面にわたってエッチングする。その際、レジストよりなるエッチングマスク 2 3 の表面もエッチングされるが、エッチングマスク 2 3 は有機膜 2 2 に対して十分な厚さを有してしるので、その後の銅膜 2 1 のエッチングマスクとしての機能を喪失することはない。そして上記エッチングにより有機膜 2 2 がエッチングされるとともに、下地の銅膜 2 1 が露出する。このとき生成されている窒素プラズマでは、銅膜 2 1 はエッチングされない。このため、有機膜 2 2 の膜厚がある程度ばらついていても、オーバエッチングを行うことにより、銅膜 2 1 上の有機膜 2 2 を完全に除去することが可能になる。また上記エッチングガスには、酸素やハロゲンが含まれていないので、エッチング中に銅膜 2 1 を酸化する、または腐食することはない。

【 0 0 2 4 】次いで上記有機膜 2 2 のエッチングに連続して、1 点鎖線で示す部分の銅膜 2 1 のエッチングを行う。銅膜 2 1 のエッチング条件としては、例えば、エッチングガスには流量が 1 0 0 s c c m の塩素 (C l ₂) と流量が 2 0 s c c m の窒素 (N ₂) との混合ガスを用いる。またエッチング雰囲気圧力を例えば 1 . 1 P a 、マイクロ波パワーを例えば 3 0 0 m A 、 R F バイアス出力を例えば 3 0 W 、基板温度を例えば 2 5 0 ° C に設定する。上記条件に設定して銅膜 2 1 のエッチングを行った場合には、予め、有機膜 2 2 が除去されているので、銅膜 2 1 のエッチングは、露出している銅膜 2 2 の全面にわたって、ほぼ均一に開始され、所望の銅膜 2 1 よりなるパターン 3 1 が形成される。なお、上記銅膜 2 1 のエッチングでは、破線で示す部分のチタン膜 1 5 と窒化酸化チタン膜 1 6 とともに除去される。

【 0 0 2 5 】上記第 1 の実施例では、銅膜 2 1 を形成した直後より銅膜 2 1 をエッチングする直前まで銅膜 2 1 を有機膜 2 2 で被覆することが可能なので、少なくとも銅膜 2 1 はエッチングするまで酸化されることはない。

【 0 0 2 6 】上記有機膜 2 2 をドライエッチングする際に用いるエッチングガスには、上記説明したガス (窒素) 以外に、例えば少なくとも窒素または水素のいずれか一方または両方で構成されるエッチングガスとして、水素 (H ₂) ガスを用いることも可能である。

【 0 0 2 7 】水素ガスを用いてエッチングを行った場合

10

20

30

40

50

には、例えば、銅膜21の表面が酸化されている、または銅膜21の表面に酸素が吸着していても、水素ガスの強い還元性によって、酸化物を形成している酸素や表面に吸着している酸素等が取り除かれる。また上記エッチングガスには、酸素もハロゲンも含まれていないので、エッチング中に銅膜21が酸化されることはない。

【0028】しかしながら、水素は爆発する危険性が高いので、取扱いには十分注意する必要がある。そこで、水素原子を含み爆発する危険性がないもので、しかも酸素もハロゲンも含まないガスとして、例えば水素と窒素とよりなるアンモニア(NH₃)ガスを用いることが可能である。

【0029】次にアンモニアガスを用いて有機膜22をエッチングする場合の一例を説明する。エッチングガスには、例えば流量が50sccmのアンモニアガスを用いる。そしてエッチング雰囲気圧力を例えば2Paに設定する。またマイクロ波パワーを例えば300mA、RFバイアス出力を例えば10Wに設定する。

【0030】上記条件によるドライエッチングでは、放電分解によって、窒素ラジカル、水素ラジカルおよびそれらのイオン種を生成する。そして生成したイオンによって、露出している有機膜22の全面にわたってエッチングが進行する。その際、レジストよりなるエッチングマスク23の表面もエッチングされるが、エッチングマスク23は有機膜22に対して十分な膜厚を有しているため、その後の銅膜21のエッチングを行う際のマスクとしての機能を喪失することはない。

【0031】また、窒素より水素のほうが反応性が高いため、有機膜22のエッチング速度は高まり、スループットは向上する。さらに水素の高い還元性によって、銅膜21の表面が酸化されているとしても、酸化されている部分を還元する。したがって、酸化物が解消されるとともに、銅膜21の表面に吸着している酸素も取り除かれる。そして少なくとも銅膜21上の有機膜22が除去されて、下地の銅膜21が露出する。さらに連続して、先に説明したと同様の銅膜21のエッチング条件によって、銅膜21のエッチングを行う。

【0032】また有機膜22のエッチング時における放電を安定化させて、エッチング均一性を向上させる方法もある。すなわち、窒素(N₂)、水素(H₂)、アンモニア(NH₃)等の水素または窒素のいずれか一方または両方で構成されるガスのうちの1種または複数種と、希ガス(例えばヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)等のうちの1種または複数種)とを混合してなる混合ガスをエッチングガスに用いる方法である。

【0033】例えば、アンモニア(NH₃)ガスとアルゴン(Ar)ガスとの混合ガスをエッチングガスに用いて、有機膜22をエッチングする場合の一例を説明する。エッチングガスには、流量が50sccmのアンモ

ニアガスと流量が30sccmのアルゴンガスとの混合ガスを用いる。そしてエッチング雰囲気圧力を、例えば2Paに設定する。またマイクロ波パワーを、例えば300mA、RFバイアス出力を、例えば10Wに設定する。

【0034】上記条件によるドライエッチングでは、エッチングガスにイオン化ポテンシャルが比較的低いアルゴンガスを混合しているため、プラズマ放電が安定になる。したがって、発生するプラズマの密度が均一になるため、エッチング均一性が高まる。なおエッチング時の反応は、希ガスを混合しない場合とほぼ同様なので、ここでの詳細な説明は省略する。このようにして、少なくとも、銅膜21上の有機膜22がエッチングされて、下地の銅膜21が露出する。そして連続して、上記説明したと同様の銅膜21のエッチング条件にて、銅膜21のエッチングを行い、銅膜21でパターン31を形成する。

【0035】次に別の酸化防止方法を第2の実施例として、図2の工程図により説明する。なお図1と同様の構成部品には同一符号を付す。また酸化防止用の有機膜を形成した後のドライエッチング方法も説明する。

【0036】図2の(1)に示すように、シリコン基板11の上層の一部分には、拡散層12が形成されている。さらに上記シリコン基板11の上面には酸化シリコンよりなる絶縁膜13が成膜されている。上記拡散層12上の上記絶縁膜13には、コンタクトホール14が形成されている。またコンタクトホール14の内壁と上記絶縁膜13の表面には、通常、コンタクト用金属の例えばチタン(Ti)膜15とバリア金属の例えば窒化酸化チタン(TiON)膜16とが形成されている。

【0037】まず第1の工程では、第1の実施例で説明したと同様にして、上記コンタクトホール14の内部を含む上記窒化酸化チタン膜16上に、銅系材料よりなる膜として、例えば銅(Cu)膜21を形成する。上記銅膜21は、例えばスパッタ法またはCVD法(化学的気相成長法)等によって形成される。

【0038】次いで図2の(2)に示す第2の工程を行う。この工程では、例えば通常のダウンフロー型マイクロ波プラズマエッチング装置を用いて、上記銅膜21を有機膜24で被覆する。この有機膜24は、酸素や水分を通さない、例えばフルオロカーボン系ポリマーよりなる。

【0039】次に上記フルオロカーボン系ポリマーの生成条件の一例を説明する。その生成条件としては、生成ガスに、例えば流量が80sccmのトリフルオロメタン(CHF₃)を用いる。また生成雰囲気圧力を例えば106Pa、ダウンフロー型マイクロ波プラズマエッチング装置のマイクロ波電流を例えば400mAに設定する。また基板11を載置するステージ温度を例えば30℃にして、フルオロカーボン系ポリマーの堆積速度を

例えばおよそ 100 nm/分にする。そして堆積時間を例えば 15 秒とする。上記条件に基づいて、膜厚が 25 nm 程度の有機膜 24 を生成する。

【0040】上記フルオロカーボン系ポリマーの堆積には、トリフルオロメタン (CHF_3) を用いたが、例えば、炭素と水素とフッ素とで分子が構成されるフルオロカーボンガスを用いることも可能である。フルオロカーボンガスとしては、例えばジフルオロメタン (CH_2F_2) またはフルオロメタン (CH_3F) 等がある。したがって、これらの生成ガスには酸素が含まれていないので、銅膜 21 は酸化されない。

【0041】続いて図 2 の (3) に示す第 3 の工程を行う。この工程では、第 1 の実施例で説明したと同様にして、通常のレジスト塗布工程と感光、現像工程を行い、上記有機膜 24 上に、例えばレジストよりなるエッチングマスク 25 を形成する。このエッチングマスクは、例えば 1.0 μm 程度の膜厚に形成される。

【0042】その後図 2 の (4) に示す第 4 の工程を行う。この工程では、上記第 1 の実施例で説明したと同様にして、2 点鎖線で示す部分の有機膜 24 をエッチングする。そして望ましくは連続して、第 1 の実施例で説明したと同様にして、1 点鎖線で示す部分の銅膜 21 をエッチングにより除去し、残した銅膜 (21) でパターン 31 を形成する。なお、上記銅膜 21 のエッチングでは、破線で示す部分のチタン膜 15 と窒化酸化チタン膜 16 とも除去される。

【0043】上記第 2 の実施例では、銅膜 21 を形成した直後より銅膜 21 をエッチングする直前まで銅膜 21 を有機膜 24 で被覆することが可能なので、少なくとも銅膜 21 はエッチングするまで酸化されることはない。

【0044】上記有機膜 24 は、フルオロカーボン系ポリマーで形成したが、例えばハイドロカーボン系ポリマーで形成することも可能である。この場合には、ポリマーの生成ガスに、例えばテトラフルオロメタン (CF_4) またはテトラフルオロエタン (C_2F_6) 等の、炭素と水素とで構成される炭化水素系ガスを用いればよい。この場合も、生成ガスに酸素が含まれていないので、銅膜 21 は酸化されない。

【0045】またプラズマ放電により有機膜 24 を成膜する方法では、成膜表面に対してほぼ均一にポリマーが生成されるので、段差部 (図示せず) における被覆性が高くなる。また膜厚を精度よく制御性することが可能である。

【0046】さらに上記第 2 の実施例において、例えば銅膜 21 を形成する CVD 装置 (またはスパッタ装置、または蒸着装置) と有機膜 24 を形成するエッチング装置とを組み合わせた、いわゆるマルチチャンバ形式の装置を用いることにより、銅膜 21 の形成した後、当該銅膜 21 を大気等の酸化性雰囲気中にさらすことなく、有機膜 24 を形成することが可能になる。または銅膜 21 を

形成する CVD 装置 (またはスパッタ装置、または蒸着装置) のチェンバー内を、ポリマーを生成するプラズマ雰囲気にして、当該有機膜 24 を形成してもよい。上記のように、銅膜 21 と有機膜 24 とを連続的に形成することにより、銅膜 21 は、少なくともエッチングされるまで、酸化するまたは腐食することがなくなる。

【0047】次に、銅膜上にエッチングマスクを形成してから酸化防止用の有機膜を形成する酸化防止方法およびこの場合のドライエッチング方法を第 3 の実施例として、図 3 の工程図により説明する。なお図 1 と同様の構成部品には同一符号を付す。

【0048】図 3 の (1) に示すように、シリコン基板 11 の上層の一部分には、拡散層 12 が形成されている。さらに上記シリコン基板 11 の上面には酸化シリコンよりなる絶縁膜 13 が成膜されている。上記拡散層 12 上の上記絶縁膜 13 には、コンタクトホール 14 が形成されている。またコンタクトホール 14 の内壁と上記絶縁膜 13 の表面には、通常、コンタクト用金属として例えばチタン (Ti) 膜 15 とバリアメタルとして例えば窒化酸化チタン (TiON) 膜 16 とが形成されている。

【0049】まず第 1 の工程では、第 1 の実施例で説明したと同様にして、上記コンタクトホール 14 の内部を含む上記窒化酸化チタン膜 16 上に、銅系材料よりなる膜として、例えば銅 (Cu) 膜 21 を形成する。上記銅膜 21 は、例えばスパッタ法または CVD 法 (化学的気相成長法) 等によって形成される。

【0050】次いで図 3 の (2) の第 2 の工程を行う。この工程では、通常のレジスト塗布工程と感光、現像工程を行うことによって、上記銅膜 21 上に、例えばレジストよりなるエッチングマスク 26 を形成する。このエッチングマスク 26 は、例えば 1.0 μm 程度の膜厚に形成される。

【0051】続いて図 3 の (3) の第 3 の工程を行う。この工程では、例えば通常のダウンフロー型マイクロ波プラズマエッチング装置を用いて、上記銅膜 21 の露出している部分と上記エッチングマスク 26 とを有機膜 27 で被覆する。この有機膜 27 は、酸素や水分を通さない、例えばフルオロカーボン系ポリマーよりなる。この際の生成条件は上記第 2 の実施例で説明したと同様の条件なので、ここでの説明は省略する。

【0052】なお上記フルオロカーボン系ポリマーの堆積に用いる生成ガスは、トリフルオロメタン (CHF_3) の他に、例えばジフルオロメタン (CH_2F_2) またはフルオロメタン (CH_3F) 等の、炭素と水素とフッ素とで構成されるフルオロカーボンガスを用いることも可能である。これらの場合も、生成ガスに酸素もハロゲンも含まれていないので、銅膜 21 を酸化させることも腐食させることもない。

【0053】あるいは、有機膜 27 を、例えばハイドロ

カーボン系ポリマーで形成することも可能である。この場合には、ポリマーの生成ガスに、例えばテトラフルオロメタン(CF₄)またはテトラフルオロエタン(C₂F₆)等の、炭素と水素とで構成される炭化水素系ガスを用いればよい。これらの場合も、生成ガスに酸素もハロゲンも含まれていないので、銅膜21を酸化させることもなく腐食させることもない。

【0054】その後図3の(4)に示す第4の工程を行う。この工程では、例えばマイクロ波プラズマエッチングによって、有機膜27の2点鎖線で示す部分をエッチングする。このエッチングでは、例えば窒素(N₂)ガスを用いる。この場合のエッチング条件は、前記第1の実施例で説明したと同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。またはエッチングガスに、例えば水素(H₂)ガスを用いることも可能である。あるいはエッチング時の放電を安定化させてエッチング均一性を高めるために、窒素(N₂)、水素(H₂)、アンモニア(NH₃)等のガスのうちの1種または複数種と、希ガス〔例えばヘリウム(He)、アルゴン(Ar)等のうちの1種または複数種〕とを混合してなる混合ガスをエッチングガスに用いることも可能である。そして銅膜21上の有機膜27を完全に除去するために、通常、オーバエッチングを行う。この時、レジストよりなるエッチングマスク26の表層も除去されるので、エッチングマスク26の寸法は、有機膜27のオーバエッチング量を見込んで設計するとよい。

【0055】次いで上記エッチングに連続して、銅膜21の2点鎖線で示す部分をエッチングする。銅膜21のエッチング条件は、前記第1の実施例で説明したと同様なので、ここでの詳細な説明は省略する。なお、銅膜21のエッチングでは、破線で示す部分のチタン膜15と窒化酸化チタン膜16とも除去される。

【0056】上記第3の実施例では、銅膜21上にエッチングマスク26を形成した直後より銅膜21をエッチングする直前まで、銅膜21を有機膜27で被覆することが可能なので、銅膜21は、少なくともエッチングマスク26を形成してからエッチングされるまで酸化されることはない。また上記エッチングでは、予め、有機膜27が除去されているので、露出している銅膜21の全面にわたってほぼ均一にエッチングが開始される。このため、銅膜21は均一性よくエッチングされる。

【0057】上記第3の実施例においては、例えば銅膜21を形成した後、不活性な雰囲気中でエッチングマスク26を形成し、その直後に有機膜27を形成することにより、当該銅膜21を大気等の酸化性雰囲気にはほとんどさらさずにすむ。そして、酸化性雰囲気に晒すことなく、エッチングマスク26と有機膜24とを連続的に形成することにより、銅膜21は、少なくともエッチングされるまで、酸化するまたは腐食することがなくなる。

【0058】上記各実施例中で用いた各条件や膜厚等の

数値は、その値に限定されることはなく、製造装置等によって、適宜変更することが可能である。

【0059】

【発明の効果】以上、説明したように本発明の酸化防止方法によれば、銅系材料よりなる膜を形成した後、またはエッチングマスクを形成した後に、銅系材料よりなる膜上に酸素および水分を通さないような有機膜を形成したので、銅系材料よりなる膜をエッチングするまでの間、銅系材料よりなる膜の酸化を防止することができる。このため、銅系材料よりなる膜で形成される配線等のパターンの品質が向上するので、例えば配線の電気的抵抗を低減することが可能になる。また歩留りの向上が図れる。

【0060】また露光波長を吸収する物質を含ませた有機膜を形成した場合には、エッチングマスクを形成する際の感光工程におけるハレーションの影響を低減することができるので、エッチングマスクを高精度に形成することが可能になる。したがって、配線等のパターンの寸法精度の向上が図れる。有機膜をプラズマ放電によるポリマーで形成した場合には、段差部における有機膜の被覆性が向上できる。また成膜の制御性も高いので、信頼性の高い有機膜を形成することができる。さらに銅系材料よりなる膜と有機膜とを連続的に形成することが可能になるので、銅系材料よりなる膜が酸化されにくくなる。このため、銅系材料よりなる膜によって形成される配線等のパターンの信頼性の向上が図れる。

【0061】また本発明のドライエッチング方法によれば、水素もしくは窒素のいずれか一方あるいは両方で構成されるエッチングガス、またはそのエッチングガスに希ガスを混合してなるガスをを用いて有機膜をエッチングするので、銅系材料よりなる膜は酸化されない。したがって、銅系材料よりなる膜によって信頼性の高い配線を形成することが可能になる。またエッチングガスに水素を含む場合には、銅系材料よりなる膜の表面が水素によって還元される。このため、銅系材料よりなる膜のエッチング均一性の向上が図れるので、歩留りを高めることができる。さらに有機膜のエッチング速度が速くなるのでスループットの向上が図れる。また、エッチングガスに希ガスを含む場合には、安定したプラズマ放電が得られるので、エッチング均一性がさらに向上する。このため、歩留りの向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例の工程図である。

【図2】第2の実施例の工程図である。

【図3】第3の実施例の工程図である。

【符号の説明】

11 シリコン基板

21 銅膜

22 有機膜

23 エッチングマスク

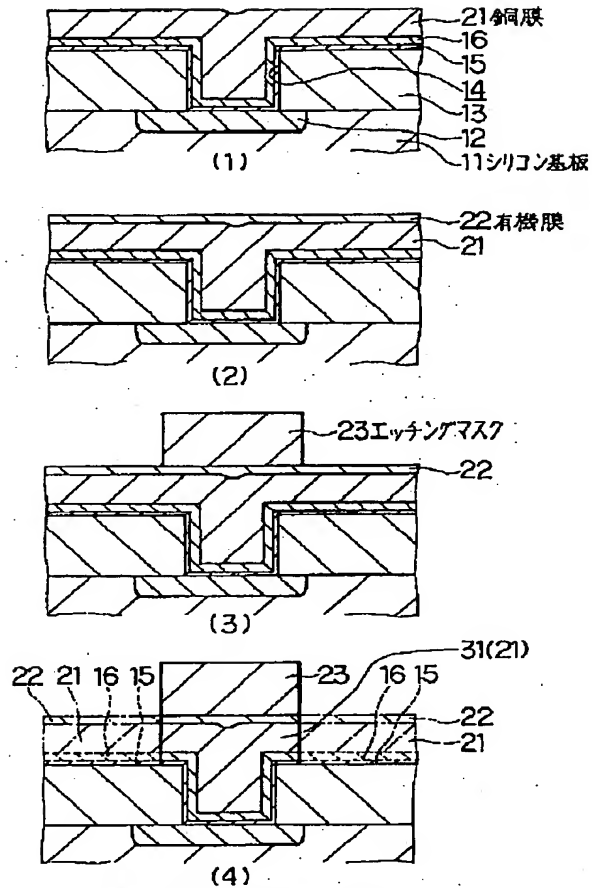
13

14

- 24 有機膜
25 エッチングマスク

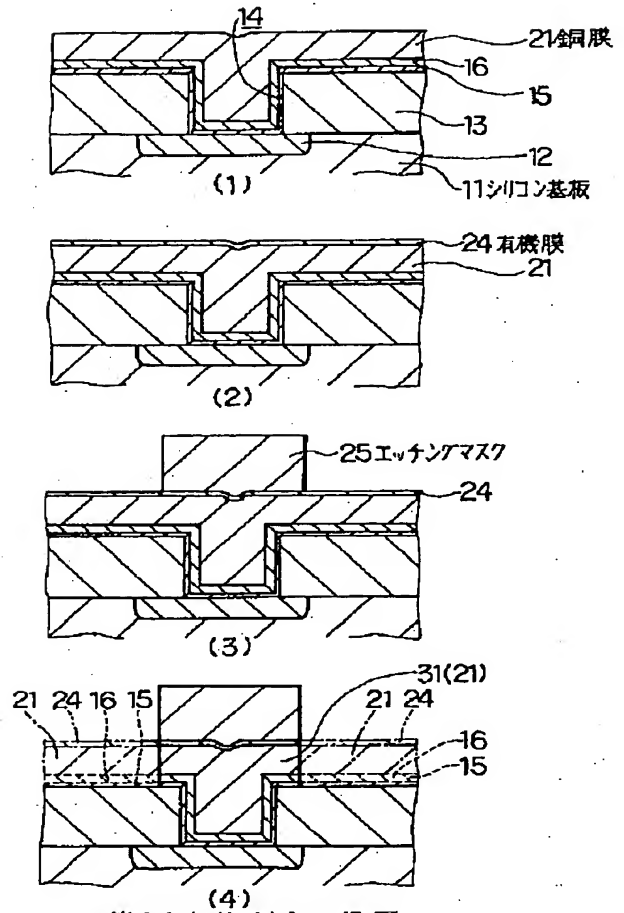
- 26 エッチングマスク
27 有機膜

【図1】



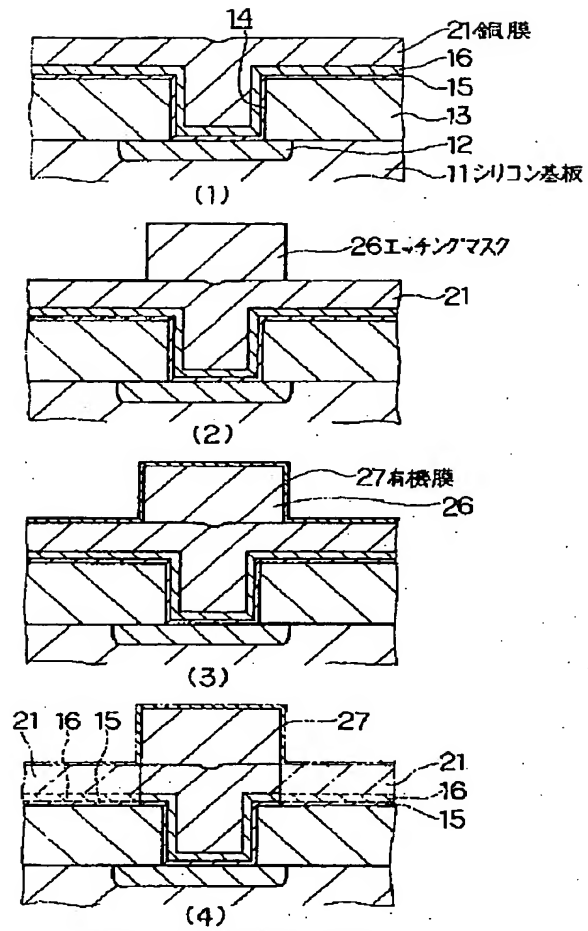
第1の実施例の工程図

【図2】



第2の実施例の工程図

【図 3】



第 3 の実施例の工程図